

Organisk kemi af kuldioxid

Forståelsen af CO₂'s reaktivitet kan være banebrydende for den grønne omstilling.



Af Jerik Lauridsen og Ji-Woong Lee*,
Kemisk Institut, Københavns Universitet, Novo Nordisk
Foundation CO₂ Research Center (CORC)

Kuldioxid (CO₂) er et essentielt molekyle for levende systemer, fordi den er et biprodukt af respirationen og karbon råmateriale for fotosyntesen. Udviklingen af organisk liv, der formentlig fandt sted for 2-3 milliarder år siden, må have været forbundet med kemi, der involverer CO₂ i form af omdannelse til bikarbonat/karbonat eller en reduceret form for kulstof via kulstof-fiksering og reduktionsreaktioner. I vore dage giver CO₂ anledning til stor opmærksomhed på grund af den konstant stigende koncentration af CO₂ i atmosfæren og den viden, at CO₂ er en alvorlig drivhusgas. Der er derfor stor interesse for kemisk og biologisk opsamling og omdannelse af CO₂.

Alligevel har forskningen i kemien af CO₂ været ubetydelig og begrænset, fordi CO₂ betragtes som havende "ikke-reaktiv" og "stabile" egenskaber. I denne artikel vil vi introducere noget af den nyeste viden, der udfordrer den antagelse, at CO₂ er kinetisk sagesløs og termodynamisk inert. Vi vil komme ind på, hvorfor det er vigtigt at bemærke den kemiske reaktivitet af CO₂ i forskellige organiske reaktioner og fysiske processer, for eksempel i selektiv organisk syntese, CO₂-medieret afsaltning af havvand, CO₂-katalyseret karbonyl aktivering og depolymeriseringsreaktioner. I alle disse tilfælde har CO₂ været brugt som en midlertidig beskyttelsesgruppe, en katalysator og en mediator, hvor CO₂ ikke bliver forbrugt, men gendannet. Dette indikerer nemlig, at man kan bruge samme viden til at fange og genbruge CO₂.

Den kemiske reaktivitet af CO₂

Det er usædvanligt at tale om den kemiske reaktivitet af CO₂, da CO₂ normalt beskrives som et meget stabilt molekyle, hvor det centrale sp-hybridiserede kulstof-atom er den mest oxide-

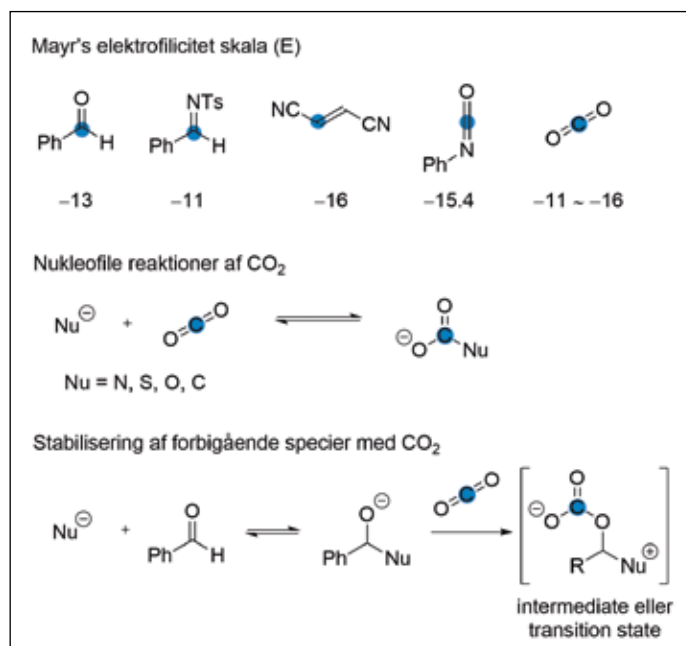
rede form af karbon med en meget høj negativ forbrændingsvarme (-394 kJ/mol). Et højt reduktionspotentiale for enkelt-elektron overførelsen for CO₂ (CO₂ til CO₂⁻ -1.9 V ved pH 7 vs. standard hydrogenelektrode) bliver ofte brugt som begrundelse for, hvorfor det er svært at få CO₂ til at reagere med alt andet end de mest reaktive nukleofiler.

Dog bliver disse argumenter aldrig sammenholdt med følgende fakta:

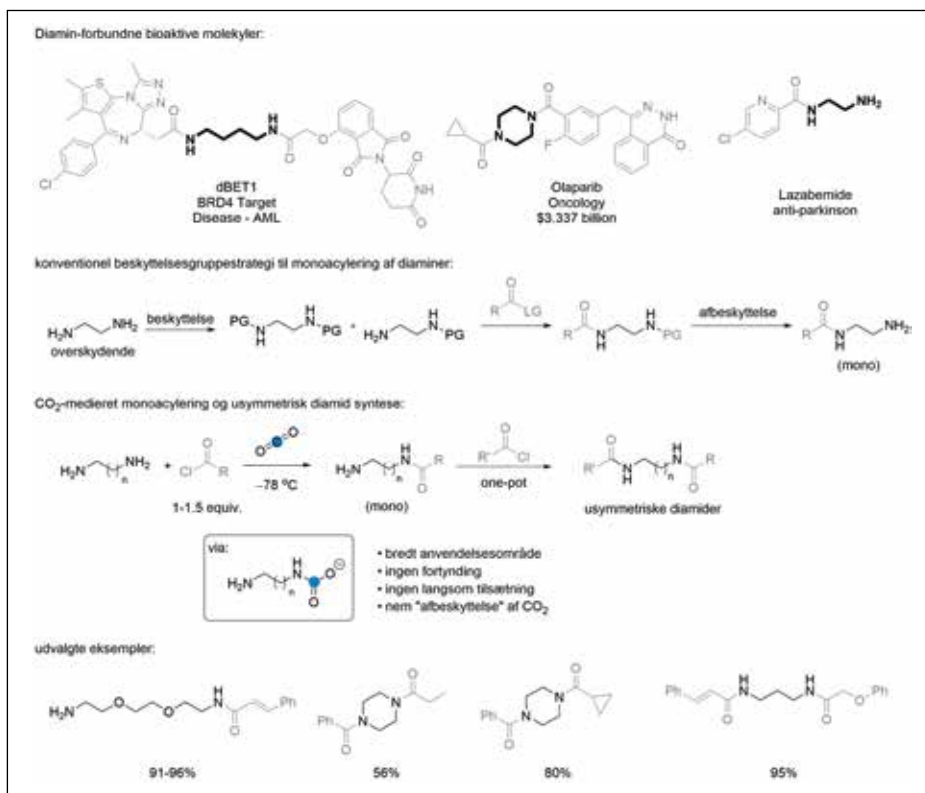
1. Energiomkostningen for en en-elektron overførelse af lignende karbonylforbindelser som anses for reaktive, er næsten identisk.
2. Den kinetiske stabilitet/reaktivitet af CO₂ er ifølge den kinetiske elektrophilicitet skala (Mayr's skala [1], figur 1) sammenlignelig med isocyanat eller aldehyd, som er reaktive grupper.
3. CO₂ reagerer med nucleofiler og semi-stabile intermediater. For eksempel oxygen og nitrogen nucleofiler giver henholdsvis carbonater og carbamater.

Det er også velkendt, at CO₂ diffunderer ned i vand og danner kultsyre og uorganisk kulstof. Disse processer ligger til grund for overførelsen af kulstof fra luft til vand.

Ikke desto mindre viser Mayr's skala (figur 1), at CO₂ nemt kan reagere ved stuetemperatur og tryk (figur 1). Flere studier viser, at CO₂ kan bruges som en mild Lewis syrekatalysator, som i princippet kan erstatte stærke Brønsted-syrer og endda overgangsmetalkatalysatorer. Dette nye koncept i organisk syntese og metodeudvikling giver nye spændende muligheder.



Figur 1. Elektrophilicitet og interaktioner af CO₂ med nukleofiler.



Figur 2. Repræsentative diamin-baserede bioaktive molekyler og syntetiske tilgange (strategi for beskyttelsesgrupper og CO₂-medierede monoacyleringsreaktioner).

CO₂-medieret mono-acylering af diaminer
 Kuldioxid kan reagere reversibelt med primære og sekundære aminer i organiske opløsningsmidler under dannelse af carbaminsyrer eller deres salte. Denne reaktion er i princippet baseret på, at CO₂ fanges grundet den høje negative absorptionsvarme. Derfor kan man også udnytte den spontane dannelse af carbamat og carbaminsyre i forbindelse med selektiv acylering af aminer. Monoacylerede diaminer er en speciel vigtig gruppe af molekyler på grund af deres ikke-symmetriske natur, som muliggør en efterfølgende anvendelse i organisk syntese og konjugerede reaktioner.

Oftest giver acylering af diaminer en langt højere andel af diaminer end monoamider, for eksempel når man anvender de meget reaktive syreklorider. Flere metoder bruger svagere acyldonorer til at opnå monoacylering.

Vores forsøg på at anvende CO₂ i syntese af monofunktionaliserede aminer var inspireret af den selektive S-modifikation af proteiner i nærvær af lysin [2]. Ved stuetemperatur og i en CO₂-atmosfære (1 atm) blev selektive

UNIQUE CRYO STORAGE FREEZERS

SIMPLE, SECURE -190°C LN2 VAPOR STORAGE

HAVE YOU EVER WONDERED WHAT THE GLASS TRANSITION TG -135° MEANS TO YOUR SAMPLES?

CONNECTED

- ✓ Touchscreen with WiFi / LAN
- ✓ Text & Email Alerts
- ✓ Cloud Backup
- ✓ Redundant Remote Monitoring

CAPACITY

- ✓ 10-30% More Samples
- ✓ Highest Storage Density
- ✓ Lowest LN2 Usage Per Sample

ERGONOMICS

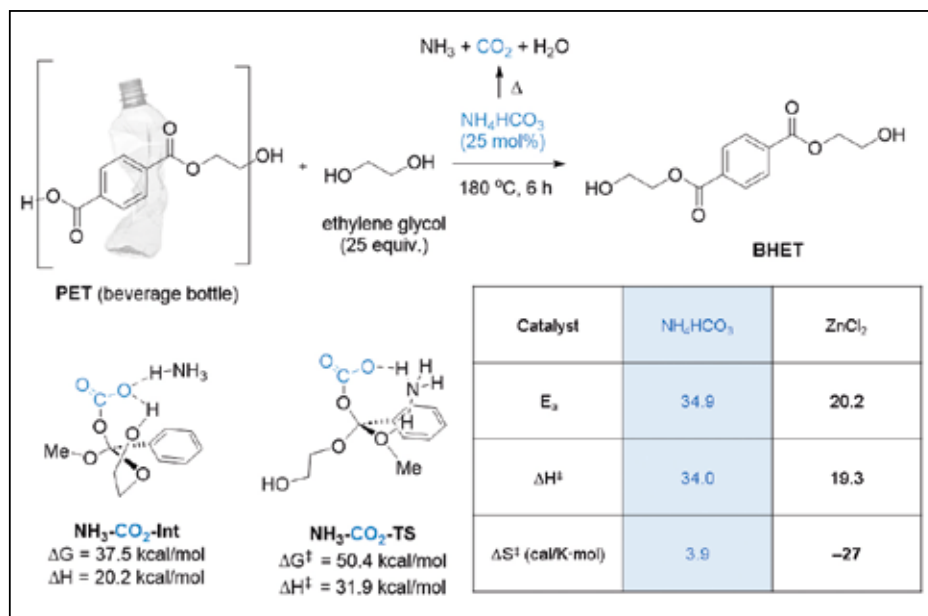
- ✓ Cryo LED & Auto Fog Clear
- ✓ Full Sample Visibility
- ✓ Low Liftover Height
- ✓ Sufficient Workspace to Maintain Cold Chain

MEET US AT
LabDays
STAND 67



SAVEEN WERNER

Phone: +45 8620 1616 Email: info@swab.dk Web: www.swab.dk



Figur 3. CO₂-katalyseret depolymerisering via kovalent karbonylaktivering.

svovl-Michael-additionsreaktioner opnået uden dannelsen af nitrogen-Michael-additionsprodukter. Derfor forventede vi, at reaktiviteten af en simpel diamin også kunne moduleres under CO₂.

Til vores glæde fandt vi anvendelige reaktionsbetingelser for selektiv monoacylering af en række diaminer. Uanset kædelængde og polaritet af diaminerne, opnåede vi høj selektivitet og kunne isolere monoacetylerede produkter (figur 2, side 27) [3]. Lægemiddelrelaterede strukturer og biologisk relevante molekyler blev nu tilgængelige under simple betingelser ved brug af syreklorider. Til sammenligning ville en monoacylering af diaminer med tidligere teknologi kræve beskyttelsesgruppekemi, og derved mange ekstra trin og lavere bæredygtighed. Ved hjælp af vores metode kan man danne det monoacetylerede produkt i ét trin. CO₂ kan simpelthen fordampe efter transformationen og man opnå en høj E-faktor og atomeffektivitet (E-faktor <1, op til 99% atomeffektivitet). Denne metode illustrerer kraften af CO₂ som en midlertidig beskyttelsesgruppe i organisk syntese.

CO₂ som katalysator for PET-depolymerisering

De katalytiske anvendelser af CO₂ kompliceres af CO₂'s tvetydige natur i opløsning. Vi har opdaget, at tilstedeværelsen af CO₂ i katalytiske mængder kan fremme visse organiske reaktioner, for eksempel additions-/eliminationsreaktioner på karbonyl. Eksempelvis har vi opdaget, at CO₂ katalyserer glykolyse af polyestere i tekstiler. Denne reaktion fører til selektiv depolymerisering af PET-plast og efterlader bomulden i teks-

tilmaterialer fra polyester/ bomuldskompositter, hvilket kan udgøre et betydeligt fremskridt i kemisk genanvendelse af plastaffald.

Vi har foretaget en storskala PET-glykolyse ved brug af ammoniumbikarbonat, også bedre kendt som hjortetaksalt, som katalysator (figur 3) [4]. Under termiske reaktionsbetingelser nedbrydes ammoniumbikarbonat til ammoniak, CO₂ og vand. I modsætning til metalkatalyserede reaktioner, der giver metalliske urenheder og derfor kræver omfattende oprensingsprocesser, er den CO₂-katalyserede reaktion ren, fordi der kun anvendes gasser som ammoniak og CO₂.

Efter en simpel isolering af produktet kan både opløsningsmidlet og katalysatoren genanvendes. Selvom CO₂ og ammoniak bør udvise svagere katalytiske aktiviteter sammenlignet med almindelige metalliske Lewis-syrer og Brønsted-syre-katalysatorer, blev den succesfulde katalytiske glykolyse af polyestere tilskrevet generel syre-/basekatalyse af ammoniak og CO₂. Baseret på foreløbige DFT-beregninger kan CO₂ aktivere carbonylgrupper som en Lewis-syre via kovalent bindingsdannelse og ammoniak som en Brønsted-base til glykolaktivering via hydrogenbindingsinteraktioner. Kinetik-studier viste positiv entropi af aktivering, mens kontrolforsøg afslørede, at tilstedeværelsen af CO₂ mindskede potentielle sidereaktioner; aminolyse og hydrolyse, hvilket øgede selektiviteten mod BHET. Videreudvikling af denne metode kan derfor give en effektiv lukket kredsløbsproduktion af PET og kemisk genanvendelse af polyestere, hvilket betyder bæredygtige processer for plast- og tekstilindustrien.

CO₂-medieret afsaltning

Havets overfladevand er den største kontaktoverflade, hvor CO₂ kan blive absorberet til en flydende tilstand via diffusion og efterfølgende omdannelse til kulsyre. Kulsyre danner en ligevægt med bikarbonat og karbonat, afhængigt af opløsningens pH (Bjerrum-plot). Solvay-processen, udviklet i 1860'erne af Ernest Solvay og som er en industriel produktion af soda, anvender CO₂ og havvand til produktion af soda i stor skala. Her bruger man ammoniak til at danne ammoniumbikarbonat, som er det centrale trin: CO₂-fangst og udnyttelse til en ionbytningsreaktion med natriumklorid fra saltlage, hvilket giver ammoniumklorid og natriumbikarbonat. Ammoniak kan frigøres fra ammoniumklorid ved at behandle det med CaO, mens natriumbikarbonat kan nedbrydes termisk til natriumkarbonat også kaldet soda.

Ved at udnytte den reversible interaktion mellem aminer og CO₂ i vandige opløsninger antog vi, at anvendelsen af uopløselige aminer, der kan interagere med CO₂ i saltlage (netop som i havvand) kan give afsaltning ved at binde kloride (figur 4, side 30) [5]. Selvom små organiske aminer i vandige opløsninger kan være fordelagtige grundet høje reaktionshastigheder med CO₂, blev polymeriske aminer anvendt for at lette adskillelsen af ammoniumklorid og dermed regenerering af materialet. Efter omhyggelige undersøgelser af mindre molekyler indså vi, at hydrofobicitet af aminer kan spille en betydelig rolle i processen med CO₂-medieret afsaltning. For eksempel kan aggregering af alkyl-kædemodificerede aminer give klorid-sekvestrering via CO₂-medieret selvaggregering. Yderligere anvendelser af denne CO₂-medierede afsaltning blev realiseret ved at anvende amin-modificerede harpikser, som blev pakket i et kontinuerligt flowbatch. Afgørende eksperimenter og regenerationstests viste entydig reaktivitet af aminer for CO₂-fangst, bikarbonatdannelse og ionbytning for at opnå udløbsvand med reduceret klorid koncentration. Vi mener, at denne metode kan ekspanderes yderligere til CO₂-fangst, udnyttelse og sekvestrering ved at bruge forbedrede amin-baserede materialer baseret på optimeret overfladeareal og et højt indhold af stærkt basiske amin-funktionelle grupper.

Konklusion

Fra eksemplerne præsenteret her, er det svært at konkludere, at CO₂ ikke er reaktiv, og at molekylet er så stabilt, som det ofte postuleres. Selvom der er flere

Savner du også det store overblik?

PFAS



Med Combustion IC (CIC) får du den totale mængde PFAS i dine prøver.

Med mere end 10.000 forskellige PFAS er det vigtigt at få det fulde billede.

Få hurtige og pålidelige resultater - for alle PFAS.

Med CIC efter den nye standardmetode DIN-38409-59 får du:

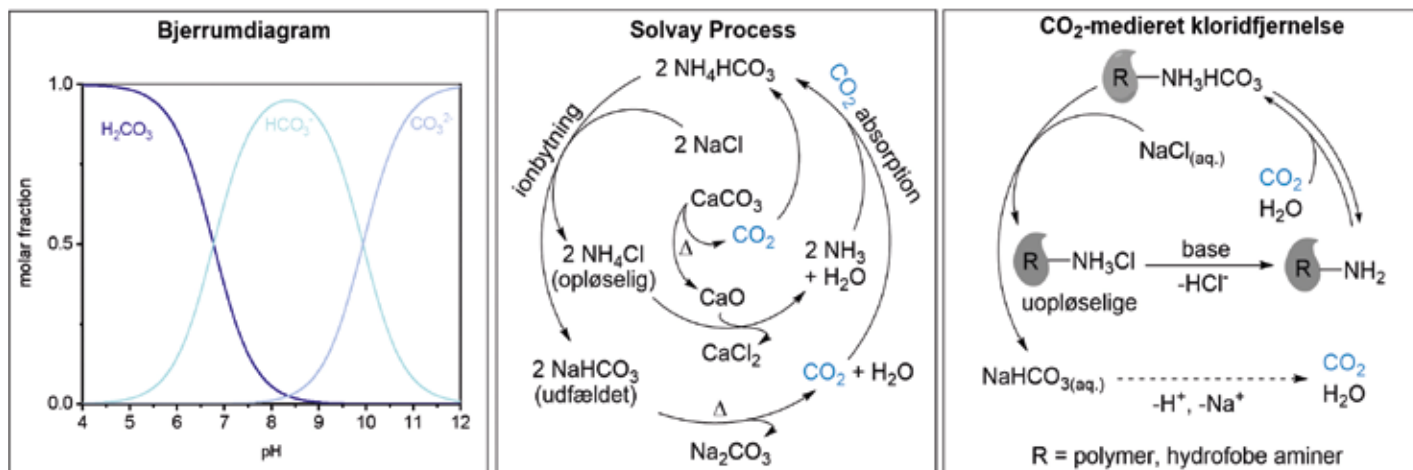
Selektiv bestemmelse af AOF, AOCl, AOBr og AOI i forskellige vandprøver

AOF som en hurtig, ikke-målet screening for PFAS'er

Effektivt system med meget lidt vedligeholdelse

Let at bruge, robust og pålideligt





Figur 4. Ligevægte af polyprote syre, kulsyre, og anvendelser af Solvay-processen i afsaltning og potentielt i CO₂-fangst.

tilfælde, hvor CO₂ forbliver ikke-reaktiv, bliver det til et spørgsmål om at udnytte reaktiviteten under de rigtige omstændigheder. Under en spontan reaktion mellem CO₂ og primære og sekundære aminer, kan aminerne ændre deres reaktivitet gevaldigt. Vi ville derfor gå så langt at foreslå, at vi ændrer vores lingo omkring CO₂ og stopper med at kalde det inert og stabil. Det hindrer nemlig udforskningen af den fundamentale kemi omkring CO₂, der potentielt kan være banebrydende i den grønne omstilling.

E-mail:

Ji-Woong Lee: jiwoong.lee@chem.ku.dk

Referencer

- Li, Z.; Mayer, R.J.; Ofial, A.R.; Mayr, H. From Carbodiimides to Carbon Dioxide: Quantification of the Electrophilic Reactivities of Heteroallenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (18), 8383-8402.
- Yang, Y.; Fischer, N.H.; Oliveira, M.T.; Hadaf, G.B.; Liu, J.; Brock-Nannestad, T.; Diness, F.; Lee, J.-W. Carbon dioxide enhances sulphur-selective conjugate addition reactions. *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20* (22), 4526-4533.
- Lauridsen, J.M.V.; Poderyte, M.; Lee, J.-W. Taming diamines and acyl chlorides by carbon dioxide in selective mono-acylation reactions. *Green. Chem.* **2023**, *25* (4), 1332-1338.
- Yang, Y.; Sharma, S.; Di Bernardo, C.; Rossi, E.; Lima, R.; Kamounah, F.S.; Poderyte, M.; Enemark-Rasmussen, K.; Ciancaleoni, G.; Lee, J.-W. Catalytic Fabric Recycling: Glycolysis of Blended PET with Carbon Dioxide and Ammonia. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2023**, *11* (30), 11294-11304.
- Ayyar, A.S.-R.; Aregawi, D.T.; Petersen, A.R.; Pedersen, J.M.I.; Kragh, R.R.; Desoky, M.M.H.; Sundberg, J.; Vinum, L.; Lee, J.-W. Carbon Dioxide-Mediated Desalination. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145* (6), 3499-3506.

Direktør giver faklen videre efter 38 år ved roret

Efter 38 år i spidsen for Buhl & Bønsøe har direktør Klaus Buhl besluttet at træde tilbage for at forfølge personlige interesser og projekter. Fra 1. juni gav han stafetten videre til tidligere CSO, Pia Lauritsen, som skal videreføre virksomhedens visioner og strategi.

- Pia har vist en enestående evne til at forstå og forfølge virksomhedens vision og værdier. Hendes engagement i vores kultur, DNA og etik er en afgørende del af vores succes, og jeg har fuld tillid til, at hun med sit naturlige lederskab, integritet og skarpe øje for salg vil føre virksomheden mod en endnu mere succesfuld fremtid, udtaler Klaus Buhl.

Ledelsestalent fra egne rækker

Siden Klaus Buhl overtog virksomheden fra sin far i 1986, har Buhl & Bønsøe navigeret gennem alt fra nye teknologier og lovgivninger til geopolitik og klimakrise. Som et naturligt led i den grønne omstilling har virksomheden løbende tilpasset sine løsninger til nye energikilder og teknologier. Covid-19-pandemien blev derimod en demonstration i omstil-

lingsparathed, da Buhl & Bønsøe med en målrettet indsats leverede måleudstyr til sikker opbevaring og kontrol af vacciner. Det har åbnet nye døre, og den nye direktør vil nu fokusere på at skærpe virksomhedens position inden for udvalgte områder.

- Jeg er stolt over at tage stafetten videre efter Klaus og bygge videre på det fundament, han har skabt. Mit primære fokus vil være på vækst og udvikling i



de segmenter, hvor vi ser størst potentiale. Vi har allerede flere spændende projekter og nye agenturer i støbeskeen, som jeg ser frem til at kaste mig over, siger Pia Lauritsen.

Et fremtidssikret fundament

Klaus Buhl efterlader trygt ansvaret hos den nye direktør og vil fremover følge udviklingen fra sidelinjen.

- Det har været en fantastisk rejse at være en del af Buhl & Bønsøe gennem de sidste 38 år, hvor vi har været igennem en rivende udvikling og opnået en velfortjent succes. Jeg er især stolt af, at vi har formået at fastholde vores unikke kultur og værdier gennem årene, hvilket har været afgørende for vores position i markedet, siger han og slutter:

- Jeg vil gerne takke vores samarbejdspartnere og kunder for støtten og engagementet gennem alle årene. Ikke mindst vil jeg gerne anerkende det dygtige team hos Buhl & Bønsøe for en enestående indsats. Det har været en sand fornøjelse, og jeg ser frem til at følge jeres succes mange år frem.